

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005年9月29日 (29.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/089986 A1

- (51) 国際特許分類: **B22F 1/00**, 9/24, 9/30 (74) 代理人: 三枝 英二, 外 (SAEGUSA, Eiji et al.); 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北浜 T N K ビル Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/003964
- (22) 国際出願日: 2005年3月8日 (08.03.2005) (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-066312 2004年3月9日 (09.03.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大阪市 (OSAKA MUNICIPAL GOVERNMENT) [JP/JP]; 〒5308201 大阪府大阪市北区中之島1丁目3番20号 Osaka (JP). 大研化学工業株式会社 (DAIKEN CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5360011 大阪府大阪市城東区放出西2丁目7番19号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中許 昌美 (NAKAMOTO, Masami) [JP/JP]; 〒6650062 兵庫県宝塚市仁川高台2丁目5番26号 Hyogo (JP). 山本 真理 (YAMAMOTO, Mari) [JP/JP]; 〒5380053 大阪府大阪市鶴見区鶴見3丁目6-55-703 Osaka (JP). 原田 昭雄 (HARADA, Akio) [JP/JP]; 〒5360011 大阪府大阪市城東区放出西2丁目7番19号 大研化学工業株式会社内 Osaka (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: NOBLE-METAL NANOPARTICLES AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 貴金属ナノ粒子及びその製造方法

(57) Abstract: Noble-metal nanoparticles which are metal nanoparticles comprising a noble metal component and further comprise at least one of an organic component containing N and an organic component containing S and have an average diameter controlled to 20 nm or less. A method for producing noble-metal nanoparticles having an average particle diameter of 20 nm or less, which comprises subjecting a noble metal complex compound of quaternary ammonium salt type, represented by the general formula: $[R^1R^2R^3R^4N]_x[M_y(A)_z]$ [wherein R^1 to R^4 represent the same or different hydrocarbon groups and may have a substituent, M represents at least one noble metal, A represents a thiolate ligand, x represents an integer greater than 0, y represents an integer greater than 0, and z represents an integer greater than 0] to a heat treatment in the presence of an aliphatic amine. The above noble-metal nanoparticles and the above method allow the production of noble-metal nanoparticles excellent in the dispersion stability on a commercial scale.

(57) 要約:

本発明の目的は、分散安定性に優れた貴金属ナノ粒子を工業的規模で製造することにある。本発明は、貴金属成分を含む金属ナノ粒子であって、さらにNを含む有機成分及びSを含む有機成分の少なくとも1種を含有し、平均粒子径が20nm以下に粒子径制御された貴金属ナノ粒子に係る。

また、本発明は、脂肪族アミンの存在下、一般式 $[R^1R^2R^3R^4N]_x[M_y(A)_z]$ (ただし、 $R^1 \sim R^4$ は、同一又は別異の炭化水素基であって置換基を有していてもよいもの、Mは貴金属の少なくとも1種、Aはチオレート配位子、xは0よりも大きい整数、yは0よりも大きい整数、zは0よりも大きい整数をそれぞれ示す。)で表される4級アンモニウム塩型貴金属錯体化合物を熱処理することによって、平均粒子径20nm以下の貴金属ナノ粒子を製造する方法に係る。

WO 2005/089986 A1

明 細 書

貴金属ナノ粒子及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、貴金属ナノ粒子及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来から知られている金属ペーストには、厚膜ペーストと呼ばれるものがある。これは、ミクロンサイズの金属粉末を主成分とし、セラミックス、ガラス等の非導電性基板上に塗布し、600℃以上の高温で焼成することにより導電膜を形成するものである。

[0003] 金属粒子は、その粒子径が100nm以下になると、その特性が通常の大サイズの粒子とは大きく異なることが知られている。例えば、金(Au)の場合、粒子径が10nm以下になると、その融点がバルクの金のそれに比べて著しく低下する。これは、より低温で金属皮膜を形成できることを意味する。そのため、耐熱性の低い有機基板、例えばポリイミド、ガラスエポキシ樹脂、ポリエチレンテレフタレート等の基材上に導電性薄膜を形成するための材料としての期待が高まりつつある。実際にも、金属ナノ粒子を樹脂又は分散剤とともに溶剤で分散安定化させ、電子用配線形成材料である金属ペーストへの実用化が検討されている。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、低温(例えば200℃以下)で導電性薄膜を形成するためには、その分散性等においてさらなる改善が必要である。

[0005] 従って、本発明の主な目的は、分散安定性に優れた金属ナノ粒子を工業的規模で製造できる方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者は、上記の従来技術の問題に鑑み、鋭意研究を重ねた結果、特定の製造方法により得られる金属ナノ粒子は、その特異な構成に基づき特有の性質を発現することを見出し、本発明を完成するに至った。

[0007] すなわち、本発明は、下記の貴金属ナノ粒子及びその製造方法に係る。

- [0008] 1. 貴金属成分を含む粒子であって、さらに窒素含有有機成分及び硫黄含有有機成分の少なくとも1種を含有し、平均粒子径が20nm以下である貴金属ナノ粒子。
- [0009] 2. 貴金属成分が、貴金属の少なくとも1種である前記項1記載の貴金属ナノ粒子。
- [0010] 3. 貴金属成分が、Au、Pt及びPdの少なくとも1種である前記項1記載の貴金属ナノ粒子。
- [0011] 4. 金属成分の含有量が、60重量%以上である前記項1～3のいずれかに記載の金属ナノ粒子。
- [0012] 5. 脂肪族アミンの存在下、一般式 $[R^1R^2R^3R^4N]_x[M_y(A)_z]$ (ただし、 R^1-R^4 は、同一又は別異の炭化水素基であって置換基を有していてもよいもの、Mは貴金属の少なくとも1種、Aはチオレート配位子、xは0よりも大きい整数、yは0よりも大きい整数、zは0よりも大きい整数をそれぞれ示す。)で表される4級アンモニウム塩型貴金属錯体化合物を熱処理することによって、平均粒子径20nm以下の貴金属ナノ粒子を製造する方法。
- [0013] 6. 脂肪族アミンが、一般式 R^5NH_2 、 R^6R^7NH 又は $R^5R^6R^7N$ (ただし、 R^5-R^7 は、同一又は別異の炭素数8～20の直鎖アルキル基であって、置換基を有していてもよいものを示す。)である前記項5記載の製造方法。
- [0014] 7. 4級アンモニウム塩型貴金属錯体化合物と脂肪族アミンのモル比が1:1～3である前記項5又は6に記載の製造方法。
- [0015] 8. 熱処理温度が、当該金属錯体と脂肪族アミンのモル比が1:1～3の混合物を熱重量分析した場合に、重量減少率が1～50%となるような温度領域である前記項5～7のいずれかに記載の製造方法。
- [0016] 9. 不活性ガス雰囲気下で熱処理する前記項5～8のいずれかに記載の製造方法。
- [0017] 10. 前記項5～9のいずれかに記載の製造方法により得られる貴金属ナノ粒子であって、貴金属成分を含み、さらに当該脂肪族アミン及び当該4級アンモニウム塩型貴金属錯体化合物に由来する窒素含有有機成分及び硫黄含有有機成分の少なくとも1種を含有し、平均粒子径が20nm以下である金属ナノ粒子。

発明の効果

[0018] 本発明の粒子径制御方法によれば、平均粒子径が20nm以下に制御された貴金属ナノ粒子を効率的かつ確実に製造することができる。

[0019] これにより、従来技術のような問題点のない金属膜を効率的かつ確実に形成することができる。特に、貴金属ナノ粒子を金属膜形成用に用いる場合は、その焼成温度を300℃以下という低温で金属膜を形成することができ、コスト面のみならず、幅広い種類の基材に適用できるという点でも有利である。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]実施例1で得られた金ナノ粒子のTEM観察による結果(イメージ図)を示す。

[図2]実施例1で得られた金ナノ粒子のTEM観察に基づく粒子径分布を示す。

[図3]実施例1で得られた金ナノ粒子の粉末X線回折分析結果である。

[図4]実施例2で得られた金ナノ粒子のTEM観察による結果(イメージ図)を示す。

[図5]実施例2で得られた金ナノ粒子のTEM観察に基づく粒子径分布を示す。

[図6]実施例4で得られた金ナノ粒子のTEM写真観察による結果(イメージ図)を示す。

[図7]実施例6で得られた金ナノ粒子のTEM写真観察による結果(イメージ図)を示す。

発明を実施するための最良の形態

[0021] (1) 貴金属ナノ粒子

本発明の貴金属ナノ粒子は、貴金属成分を含む貴金属ナノ粒子であって、さらに窒素含有有機成分及び硫黄含有有機成分の少なくとも1種を含有し、平均粒子径が20nm以下であることを特徴とする。

[0022] 金属成分の種類は限定的でなく、貴金属成分を含むものであればよい。すなわち、金、銀及び白金族元素(特にルテニウム、パラジウム及び白金)の少なくとも1種を含むものであればよい。これらは、最終製品の用途等に応じて適宜選択することができる。本発明では、特にAu、Pt及びPdの少なくとも1種をより好適に用いることができる。本発明の貴金属ナノ粒子は、特に後記の製造方法により製造される場合には、出発原料として用いる4級アンモニウム塩型貴金属錯体化合物の中心金属に由来する貴金属成分が存在することとなる。

- [0023] 貴金属成分は、各金属の金属単体のほか、これらの金属の混合物、あるいは2種以上の金属からなる合金又は金属間化合物のいずれであっても良い。
- [0024] 金属成分の含有量は、最終製品の用途、得られる粒子の粒径等によるが、通常は60重量%以上、特に70重量%以上、さらには90重量%以上とすることが望ましい。とりわけ、本発明粒子は90重量%以上というきわめて高い金属含有量であっても、有機溶媒等に対する分散性に優れている。これは、本発明粒子の貴金属成分以外の残部が、通常は窒素含有有機成分及び硫黄含有有機成分の少なくとも1種を含むためである。これらの成分が貴金属成分とともに存在することにより、貴金属ナノ粒子の分散安定性の向上を図ることができる。本発明では、かかる分散安定性を妨げない限り、C、H等の他の成分が含まれていても良い。
- [0025] 窒素含有有機成分及び硫黄含有有機成分は、その種類の制限はない。ただし、本発明では、硫黄含有有機成分は、窒素を含む成分を除く。
- [0026] 特に、後記の製造方法により本発明粒子が製造される場合には、その製法で 사용되는脂肪族アミン及び4級アンモニウム塩型貴金属錯体化合物に由来する成分が含まれることになる。すなわち、窒素含有有機成分及び硫黄含有有機成分は、それぞれ脂肪族アミン及び4級アンモニウム塩型貴金属錯体化合物に由来する成分であることが望ましい。
- [0027] 本発明金属ナノ粒子の平均粒子径は、貴金属成分の種類、最終製品の用途等により適宜設定することができるが、通常は20nm以下、好ましくは10nm以下、より好ましくは1〜10nmである。
- [0028] 本発明金属ナノ粒子の形態は、限定的でない。例えば、球状、多角形状、フレーク状、柱状等のいずれであっても良い。特に、球状又はそれに近い形状であることが好ましい。
- [0029] 本発明の貴金属ナノ粒子は、金属膜形成、装飾、触媒等の幅広い分野での利用が可能である。特に、電子回路、電極等の電子材料用をはじめ、ガラス製品又は陶磁器の装飾用等の金属薄膜形成材料として最適である。
- [0030] その使用形態は特に限定的でない。例えば、本発明の貴金属ナノ粒子をそのまま用いることもでき、必要に応じて適当な溶剤に分散させて用いることもできる。また、

本発明の効果を妨げない範囲内で、樹脂成分、分散剤、溶剤等と混練してペースト化することもできる。上記材料中の貴金属ナノ粒子の含有量は、用いる金属ナノ粒子の種類、最終製品の用途等に応じて適宜決定すればよい。

[0031] このように、本発明は、本発明の貴金属ナノ粒子を含む金属膜形成用材料を包含する。この材料は、実質的にあらゆる基材に適用できる。例えば、プラスチック、セラミックス、ガラス、金属等に適用可能である。特に、本発明材料は、平均粒子径が20nm以下に制御されているので、低温焼結性を発現し、比較的低温で金属薄膜(金属皮膜)を形成することができるので、耐熱性の低いプラスチック等に好適である。基材に適用する際には、公知の電子回路、電極等の形成方法に従って塗布、乾燥、焼成等を行えば良く、これによって所望の金属膜を得ることができる。

(2) 貴金属ナノ粒子の製造方法

本発明の貴金属ナノ粒子の製造方法は、上記のような構成が得られる限り、特に限定されない。好ましくは、脂肪族アミンの存在下、一般式 $[R^1R^2R^3R^4N]_x[M_y(A)_z]$ (ただし、 $R^1\sim R^4$ は、同一又は別異の炭化水素基であって置換基を有していてもよいもの、Mは貴金属の少なくとも1種、Aはチオレート配位子、xは0よりも大きい整数、yは0よりも大きい整数、zは0よりも大きい整数をそれぞれ示す。)で表される4級アンモニウム塩型貴金属錯体化合物を熱処理することにより、平均粒子径20nm以下の貴金属ナノ粒子を製造する方法を採用することができる。

[0032] 出発原料としては、例えば特開2001-192712号公報記載の4級アンモニウム塩型貴金属錯体化合物である $[R^1R^2R^3R^4N]_x[M_y(A)_z]$ を好適に用いることができる。

[0033] この場合、上記 $R^1\sim R^4$ は、同一又は別異の炭化水素基であって、置換基を有していてもよいものを使用できる。炭化水素基としては特に限定的ではないが、通常は炭素数8-20のアルキル基であって置換基を有していても良いものであることが好ましい。具体的には、 $[R^1R^2R^3R^4N]$ 部として、 $[C_6H_{13}(CH_3)_3N]$ 、 $[C_{12}H_{25}(CH_3)_3N]$ 、 $[C_{14}H_{29}(CH_3)_3N]$ 、 $[(C_{18}H_{37})_2(CH_3)_2N]$ 等の直鎖アルキル基をもつものが例示される。

[0034] 上記炭化水素基が置換基を有する場合、その置換基の種類も制限されない。例えば、メチル基、エチル基、OH基、ニトロ基、ハロゲン基(Cl、Br等)、メキシ基、エト

キシ基等が挙げられる。

[0035] 上記Mは貴金属の少なくとも1種であり、上記4級アンモニウム塩型貴金属錯体化合物の中心金属を構成する。本発明では貴金属としては、前記(1)で示したものが挙げられる。

[0036] Aはチオレート配位子を示す。チオレート配位子であれば、その化学構造は特に限定されない。また、単座配位子、二座配位子等のいずれであっても良い。

[0037] 特に、本発明のチオレート配位子として、炭素数が8〜20である直鎖状のアルカンチオレート配位子であって、置換基を有していても良い。置換基を有する場合、その置換基の種類も制限されない。例えば、メチル基、エチル基、OH基、ニトロ基、ハロゲン基(Cl、Br等)、メキシ基、エトキシ基等が挙げられる。

[0038] 上記xは0よりも大きい整数、yは0よりも大きい整数、zは0よりも大きい整数をそれぞれ示し、中心金属の種類により適宜決定される。中心金属MがAuのときは $x=1$ 、 $y=1$ 、 $z=2$ 、MがPt及びPdの場合、 $x=2$ 、 $y=1$ 、 $z=4$ とすればよい。

[0039] 本発明の製造方法では、脂肪族アミンの存在下で行う。脂肪族アミンは、熱処理工程において中心金属の還元を促進する役割等を果たすことができる。従って、かかる機能を有する限り、脂肪族アミンの種類は特に限定されないが、好ましくは一般式 $R^5 NH_2$ 、 $R^6 R^7 NH$ 又は $R^5 R^6 R^7 N$ (ただし、 $R^5 \sim R^7$ は、同一又は別異の炭素数8〜20の直鎖アルキル基であって、置換基を有していても良いものを示す。)を使用する。特に、1級脂肪族アミン $R-NH_2$ (ただし、Rは炭素数8〜20の直鎖アルキル基であって、置換基を有していても良いものを示す。)であることがより好ましい。これら脂肪族アミンは、1種又は2種以上で用いることができる。

[0040] 置換基を有する場合、上記置換基の種類も制限されず、例えば、メチル基、エチル基、OH基、ニトロ基、ハロゲン基(Cl、Br等)、メキシ基、エトキシ基等が挙げられる。

[0041] 上記のような脂肪族アミンとしては、例えば $C_{18}H_{37}NH_2$ 、 $C_{16}H_{33}NH_2$ 、 $C_{12}H_{25}NH_2$ 、 $C_{10}H_{21}NH_2$ 、 $C_8H_{17}NH_2$ 、 $(C_{12}H_{25})_2NH$ 、 $(C_{10}H_{21})_2NH$ 、 $(C_8H_{17})_2NH$ 、 $(C_{12}H_{25})_3N$ 、 $(C_{10}H_{21})_3N$ 、 $(C_8H_{17})_3N$ 等を挙げることができる。

[0042] 脂肪族アミンの使用量は、用いる脂肪族アミンの種類等に応じて適宜設定できるが

、通常は4級アンモニウム塩型金属錯体化合物と脂肪族アミンとのモル比が1:1〜3となるように設定することが好ましい。

[0043] 例えば、出発原料として $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{CH}_3)_3\text{N}][\text{Au}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_2]$ と $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NH}_2$ とのモル比が1:1の混合物を用いる場合は、脂肪族アミン存在下での熱還元で系内に生成する窒素含有有機成分と硫黄含有有機成分で複合的に被覆された金ナノ粒子を与える。窒素含有有機成分は $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NH}_2$ 及び $\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{CH}_3)_3\text{N}$ であり、硫黄含有有機成分は $\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{CH}_3)_3\text{S}$ 、 $(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2\text{S}$ 及び $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$ である。すなわち、脂肪族アミンの存在下では、チオレート配位子の脱離とアンモニウム塩の熱分解が併発的に起こり、それぞれのフラグメントどうしの反応で生成する上記有機成分が金ナノ粒子の保護剤として有効に機能し、粒子の安定化と粒子の衝突・成長を抑制し、平均粒子径が約7.5nmの分散安定性に優れた金ナノ粒子となる。

[0044] 熱処理における条件は、かかる反応が生じる限り特にその条件に制限はなく、出発原料と脂肪族アミンの種類、最終製品の用途・使用目的等に応じて適宜設定すればよい。特に貴金属ナノ粒子の金属含有量が60重量%以上となるように熱処理するのが好ましい。上記含有量の上限は特に限定されない。特に、金属含有量が70〜98重量%程度、特に90〜98重量%程度となるように、出発原料、脂肪族アミンの種類、所望の粒子径・金属成分含有量、最終製品の用途等に応じて熱処理条件(温度、時間、雰囲気等)を適宜設定すればよい。例えば、出発原料として $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{CH}_3)_3\text{N}][\text{Au}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_2]$ 、脂肪族アミン(1級脂肪族アミン)として $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NH}_2$ を1:1のモル比で使用する場合には、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気中160℃で6時間程度加熱すれば、粒子径が4〜11nmに分布する平均粒子径7.5nmの金ナノ粒子(金含有量95.1重量%)を得ることができる。

[0045] 熱処理が完了した後、生成した貴金属ナノ粒子は、一般には副生する有機物とともに存在する。副生する有機物は、貴金属ナノ粒子が分散しやすい有機溶媒(通常はメタノール、エタノール等のアルコール系有機溶媒)で洗浄することによって抽出できる。その後、ろ過、遠心分離等の通常の固液分離方法に従って貴金属ナノ粒子を回収し、必要に応じてさらに洗浄することもできる。またさらに、必要に応じ、得られた金属ナノ粒子を自然乾燥又は強制乾燥させても良い。

[0046] 特開2001-192712号公報に開示されている貴金属錯体化合物のみを熱処理する方法によれば、貴金属ナノ粒子の保護層を構成する有機成分はアンモニウム塩に由来する炭化水素基成分である。これに対し、本発明の製造方法より得られる貴金属ナノ粒子は、脂肪族アミン存在下での熱還元で系内に生成する $C_{18}H_{37}NH_2$ 、 $C_{12}H_{25}(CH_2)_3N$ 等の窒素含有有機成分と $C_{12}H_{25}(CH_2)_3S$ 、 $(C_{12}H_{25})_2S$ 、 $C_{12}H_{25}SH$ 等の硫黄含有有機成分とを含む保護層を有する。この点において両者は異なる。

実施例

[0047] 以下に実施例及び比較例を示し、本発明の特徴をよりいっそう明確にする。ただし、本発明は、これら実施例の範囲に限定されるものではない。

[0048] 実施例1

出発原料 $[C_{12}H_{25}(CH_2)_3N][Au(SC_{12}H_{25})_2]$ (3.0g、4mmol)と $C_{18}H_{37}NH_2$ (1.08g、4mmol)をパイレックス製三ツロフラスコにとり、マントルヒーターにより130℃まで加熱して完全に溶解させた後、160℃まで徐々に加熱した。その後、160℃で6時間反応を持続させた後、60℃程度の温度まで冷却すると、褐色の粉末とオイル様の有機成分が見られた。メタノール(20ml)を加えて副生したオイル様有機成分を抽出し、上澄み液を除いた後、さらにアセトン(20ml)で粉末を洗浄後、桐山ロートでろ別し、さらにジエチルエーテル(20ml)で洗浄した。その後、減圧下で乾燥させ、褐色の金ナノ粒子(収量0.73g、収率87.3%)を得た。得られた金ナノ粒子を透過型電子顕微鏡(TEM)により観察し、その観察結果に基づいて粒子径分布を求めた。得られた金ナノ粒子の透過型電子顕微鏡(TEM)による観察結果(イメージ図)を図1に示す。また、その粒子径分布を図2に示す。なお、図2には、比較例として、脂肪族アミンを存在させずに、 $[C_{12}H_{25}(CH_2)_3N][Au(SC_{12}H_{25})_2]$ のみを160℃で6時間熱分解して得られた金ナノ粒子の粒子径分布も併せて示す。

[0049] 図1に示すように、4級アンモニウム塩型金錯体化合物と脂肪族アミンを1:1のモル比で含む混合物を熱処理(熱分解)することによって、粒子径4〜11nmに分布する平均粒子径が7.5nmの金ナノ粒子が得られることがわかる。また、比較例との対比からも明らかなように、脂肪族アミンの添加によって粒子径がよく制御されることがわかる。

[0050] 図3には、実施例1で得られた金ナノ粒子の粉末X線回折分析を行った結果を示す。X線回折パターンより、上記粒子はfcc構造の金であることがわかる。

[0051] この金ナノ粒子の粉末をTG/DTAで熱分析したところ、金属成分である金の含有量は95.1重量%であった。

[0052] さらに有機成分について熱分解GC/MS分析を行ったところ、Nを含む有機成分として $C_{12}H_{25}(CH_3)_3N$ ($m/z=213$) 及び $C_{18}H_{37}NH_2$ ($m/z=280$) が検出され、Sを含む有機成分として $C_{12}H_{25}SH$ ($m/z=202$)、 $C_{12}H_{25}(CH_3)_3S$ ($m/z=216$) 及び $(C_{12}H_{25})_2S$ ($m/z=370$) が検出された。

[0053] 実施例2

実施例1と同様にして、 $[C_{12}H_{25}(CH_3)_3N][Au(SC_{12}H_{25})_2]$ (3.03g, 4mmol) と $C_{18}H_{37}NH_2$ (2.18g, 8mmol) を1:2のモル比で、165℃で6時間反応させて、褐色の金ナノ粒子(収量0.565g、収率67.1%)を得た。

[0054] 得られた金ナノ粒子のTEMによる観察結果(イメージ図)を図4に示す。また、その粒子径分布を図5に示す。図4及び図5から、得られた金ナノ粒子は球状であり、その粒子径は9～17nmに分布し、その平均粒子径は12.1nmであることがわかった。この金ナノ粒子の粉末をTG/DTAで熱分析したところ、金属成分である金の含有量は93.7重量%であった。

[0055] 実施例3

実施例1と同様にして、 $[C_{12}H_{25}(CH_3)_3N][Au(SC_{12}H_{25})_2]$ (2.53g, 3mmol) と $C_{16}H_{33}NH_2$ (0.727g, 3mmol) を1:1のモル比で、165℃で6時間反応させて、褐色の金ナノ粒子(収量0.503g、収率84.3%)を得た。

[0056] 得られた金ナノ粒子の粉末をTG/DTAで熱分析したところ、金属成分である金の含有量は99.0重量%であった。有機成分について熱分解GC/MS分析を行ったところ、Nを含む有機成分として $C_{12}H_{25}(CH_3)_3N$ ($m/z=213$) 及び $C_{16}H_{33}NH_2$ ($m/z=241$) が検出され、Sを含む有機成分として $C_{12}H_{25}(CH_3)_3S$ ($m/z=216$) が検出された。

[0057] 実施例4

実施例1と同様にして、 $[C_{12}H_{25}(CH_3)_3N][Au(SC_{12}H_{25})_2]$ (2.76g, 3mmol) と

$(C_8H_{17})_2NH$ (0.724g, 3mmol) を1:1のモル比で、150℃で7時間反応させて、褐色の金ナノ粒子(収量0.585g、収率99.0%)を得た。

- [0058] 得られた金ナノ粒子のTEMによる観察結果(イメージ図)を図6に示す。図6から、得られた金ナノ粒子は球状であり、その粒子径は6～17nmに分布し、その平均粒子径は12nmであることがわかった。この金ナノ粒子の粉末をTG/DTAで熱分析したところ、金属成分である金の含有量は97.6重量%であった。有機成分について熱分解GC/MS分析を行ったところ、Nを含む有機成分として $C_{12}H_{25}(CH_3)_2N$ ($m/z=213$) 及び $(C_8H_{17})_2NH$ ($m/z=241$) が検出され、Sを含む有機成分として $C_{12}H_{25}SH$ ($m/z=202$) 及び $C_{12}H_{25}(CH_3)_3S$ ($m/z=216$) が検出された。

[0059] 実施例5

実施例1と同様にして、 $[C_{14}H_{29}(CH_3)_3N][Au(SC_8H_{17})_2]$ (1.75g, 2.3mmol) と $(C_8H_{17})_3N$ (0.80g, 2.3mmol) を1:1のモル比で、120℃で7時間反応させて、褐色の金ナノ粒子(収量0.4g、収率72.5%)を得た。

- [0060] 得られた金ナノ粒子は、TEMによる観察の結果、平均粒子径14.5nmであり、その粒子径分布は6.9～30nmであることを確認した。この金ナノ粒子の粉末をTG/DTAで熱分析したところ、金属成分である金の含有量は98.0重量%であった。

[0061] 実施例6

実施例1と同様にして、 $[C_{12}H_{25}(CH_3)_3N][Au(SC_8H_{17})_2]$ (2.76g, 3mmol) と $(C_8H_{17})_3N$ (1.06g, 3mmol) を1:1のモル比で、165℃で5時間反応させて、褐色の金ナノ粒子(収量0.457g、収率75.0%)を得た。

- [0062] 得られた金ナノ粒子のTEMによる観察結果(イメージ図)を図7に示す。図7から、得られた金ナノ粒子はほぼ球状であり、その粒子径は6.9～30nmに分布し、その平均粒子径は15nmであることがわかった。この金ナノ粒子の粉末をTG/DTAで熱分析したところ、金属成分である金の含有量は97.0重量%であった。

[0063] 実施例7

実施例1と同様に、出発原料 $[C_{14}H_{29}(CH_3)_3N][Pt(SC_8H_{17})_4]$ (2.0g, 1.23mmol) と $C_{18}H_{37}NH_2$ (0.33g, 1.23mmol) をモル比1:1で、250℃で8時間反応させて、黒色の白金ナノ粒子(収量0.24g、収率63.9%)を得た。

[0064] 得られた白金ナノ粒子は、TEMによる観察の結果、その平均粒子径は1.7nmであり、その粒子径分布は1.3nm～2.2nmであることを確認した。この白金ナノ粒子の粉末をTG/DTAで熱分析したところ、金属成分である白金の含有量は63.9重量%であった。有機成分について熱分解GC/MS分析を行ったところ、Sを含む有機成分として $C_{12}H_{25}SH$ ($m/z=202$) 及び $C_{12}H_{25}(CH_3)_3S$ ($m/z=216$) が検出された。

[0065] 実施例8

実施例1と同様に、出発原料 $[C_{14}H_{29}(CH_3)_3N]_2[Pd(SC_{12}H_{25})_4]$ (2.0g、1.23mmol) と $C_{18}H_{37}NH_2$ (0.332g、1.23mmol) をモル比1:1で、250℃で8時間反応させて、黒褐色のパラジウムナノ粒子 (収量0.12g、収率67.3%) を得た。

[0066] 得られたパラジウムナノ粒子は、TEMによる観察の結果、その平均粒子径は2.8nmであり、その粒子径分布は1.0nm～6.0nmであることを確認した。このパラジウムナノ粒子の粉末をTG/DTAで熱分析したところ、金属成分であるパラジウムの含有量は73.5重量%であった。有機成分について熱分解GC/MS分析を行ったところ、Sを含む有機成分として $C_{12}H_{25}SH$ ($m/z=202$) 及び $C_{12}H_{25}(CH_3)_3S$ ($m/z=216$) が検出された。

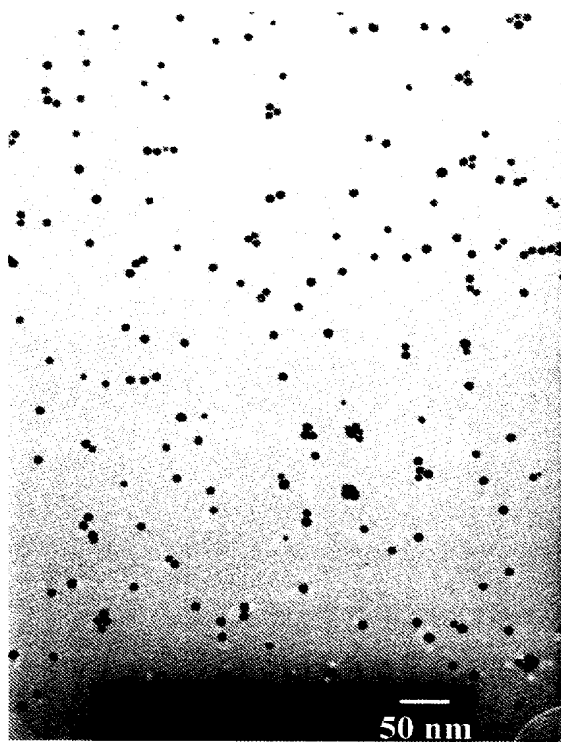
[0067] 比較例1

$[C_{14}H_{29}(CH_3)_3N]_2[Au(SC_{12}H_{25})_2]$ (7.74g、9.04mmol) をパイレックス製三口フラスコにとり、マントルヒーターにより130℃まで加熱して完全に溶解させた後、160℃まで徐々に加熱した。その後、160℃で6時間反応を持続した後、60℃程度の温度まで冷却放冷した。生成した液状のジスルフィド ($SC_{12}H_{25}$) を分離し、エタノールで2回 ($30cm^3 \times 2$) で洗浄し、桐山ロートでろ別し、減圧下で乾燥させ、褐色の金ナノ粒子を得た。得られた金ナノ粒子をTEMにより観察を行い、粒子径分布を求めた。図2(b)に比較例としての粒子径分布図を示した。

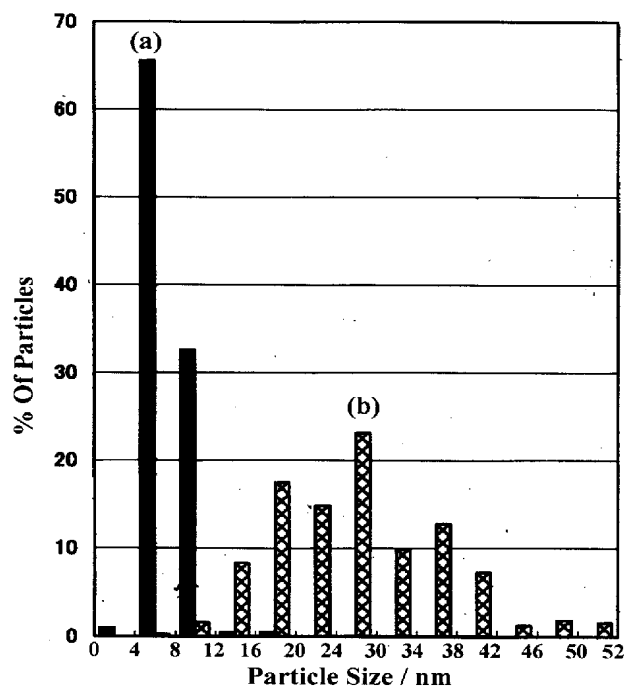
請求の範囲

- [1] 貴金属成分を含む粒子であって、さらに窒素含有有機成分及び硫黄含有有機成分の少なくとも1種を含有し、平均粒子径が20nm以下である貴金属ナノ粒子。
- [2] 貴金属成分が、貴金属の少なくとも1種である請求項1記載の貴金属ナノ粒子。
- [3] 貴金属成分が、Au、Pt及びPdの少なくとも1種である請求項1記載の貴金属ナノ粒子。
- [4] 金属成分の含有量が、60重量%以上である請求項1に記載の金属ナノ粒子。
- [5] 脂肪族アミンの存在下、一般式 $[R^1R^2R^3R^4N]_x[M_y(A)_z]$ (ただし、 $R^1 \sim R^4$ は、同一又は別異の炭化水素基であって置換基を有していてもよいもの、Mは貴金属の少なくとも1種、Aはチオレート配位子、xは0よりも大きい整数、yは0よりも大きい整数、zは0よりも大きい整数をそれぞれ示す。)で表される4級アンモニウム塩型貴金属錯体化合物を熱処理することによって、平均粒子径20nm以下の貴金属ナノ粒子を製造する方法。
- [6] 脂肪族アミンが、一般式 R^5NH_2 、 R^6R^7NH 又は $R^5R^6R^7N$ (ただし、 $R^5 \sim R^7$ は、同一又は別異の炭素数8～20の直鎖アルキル基であって、置換基を有していてもよいものを示す。)である請求項5記載の製造方法。
- [7] 4級アンモニウム塩型貴金属錯体化合物と脂肪族アミンのモル比が1:1～3である請求項5記載の製造方法。
- [8] 熱処理温度が、当該金属錯体と脂肪族アミンのモル比が1:1～3の混合物を熱重量分析した場合に、重量減少率が1～50%となるような温度領域である請求項5に記載の製造方法。
- [9] 不活性ガス雰囲気下で熱処理する請求項5に記載の製造方法。
- [10] 請求項5に記載の製造方法により得られる貴金属ナノ粒子であって、貴金属成分を含み、さらに当該脂肪族アミン及び当該4級アンモニウム塩型貴金属錯体化合物に由来する窒素含有有機成分及び硫黄含有有機成分の少なくとも1種を含有し、平均粒子径が20nm以下である金属ナノ粒子。

[図1]

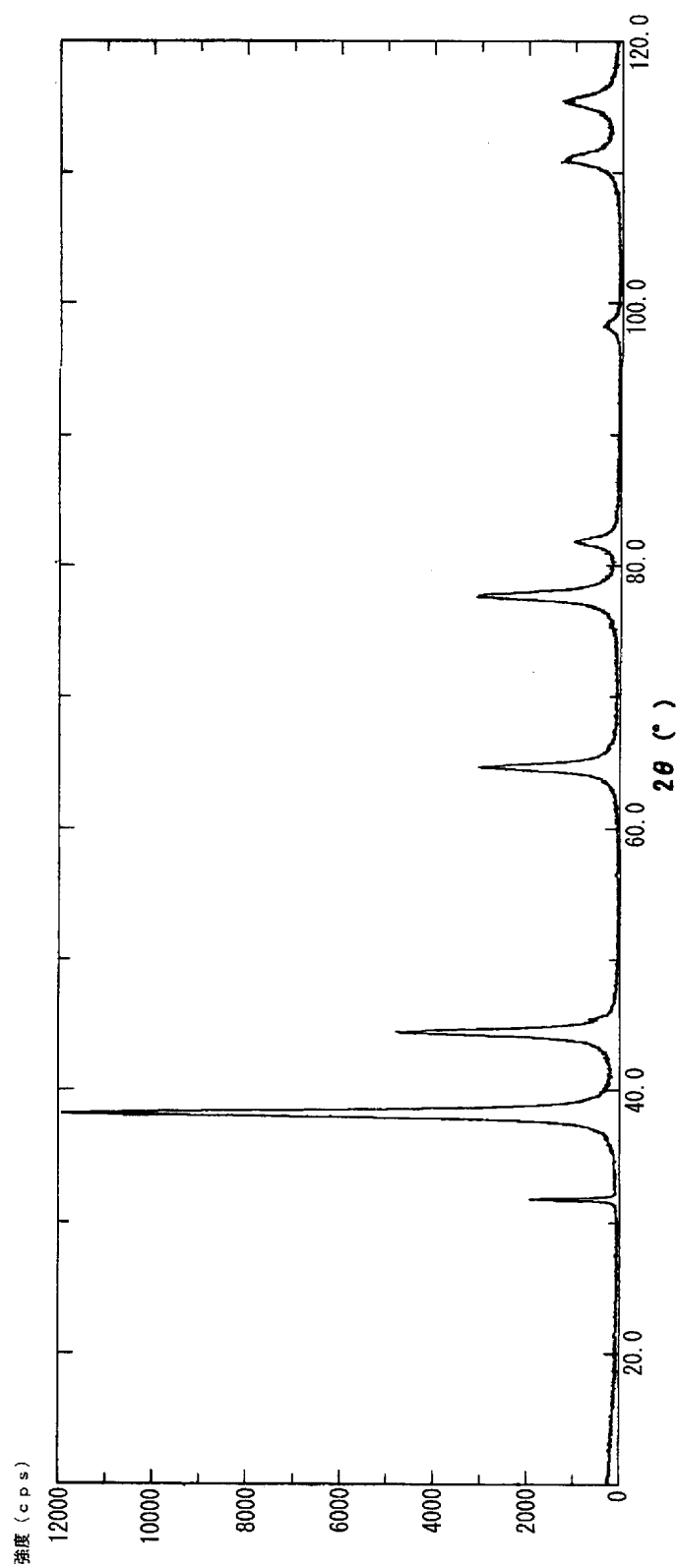


[図2]

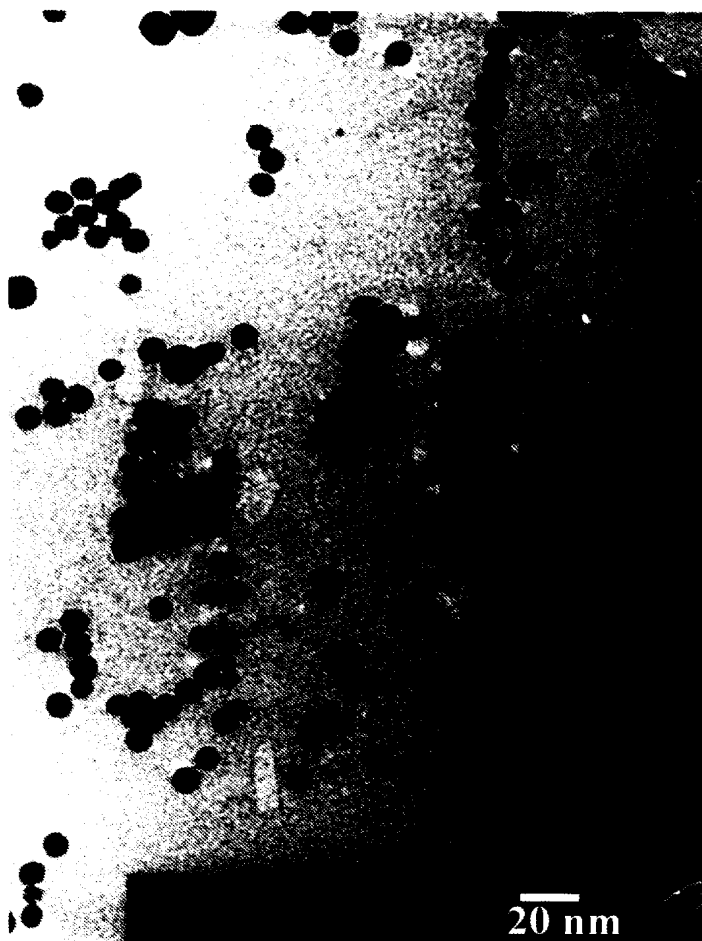


実施例1の金ナノ粒子(a)及び比較例の金ナノ粒子の粒子径分布

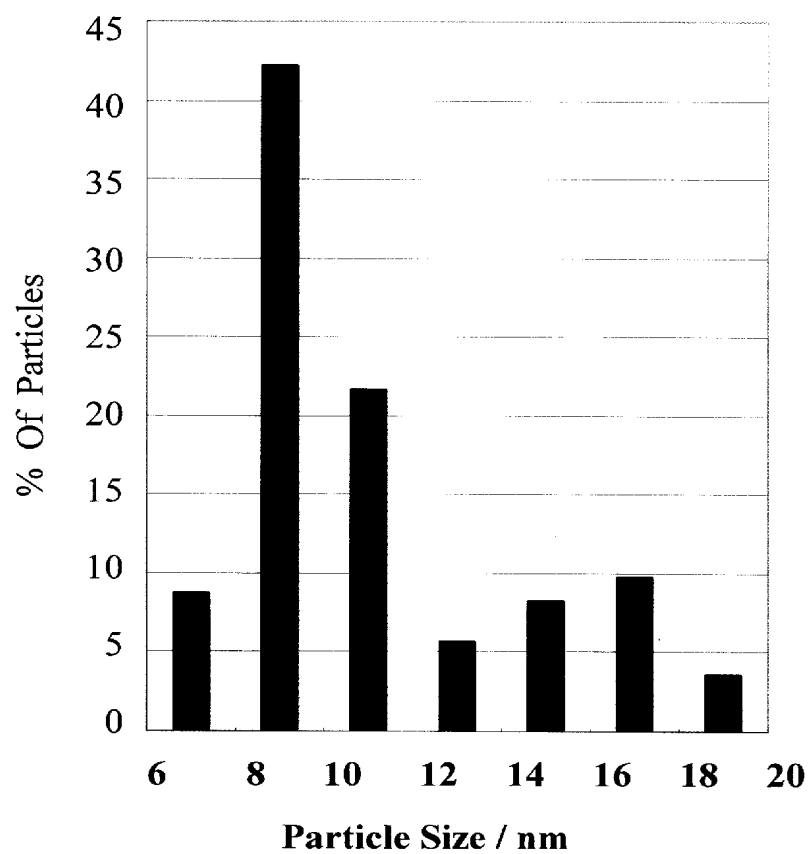
[図3]



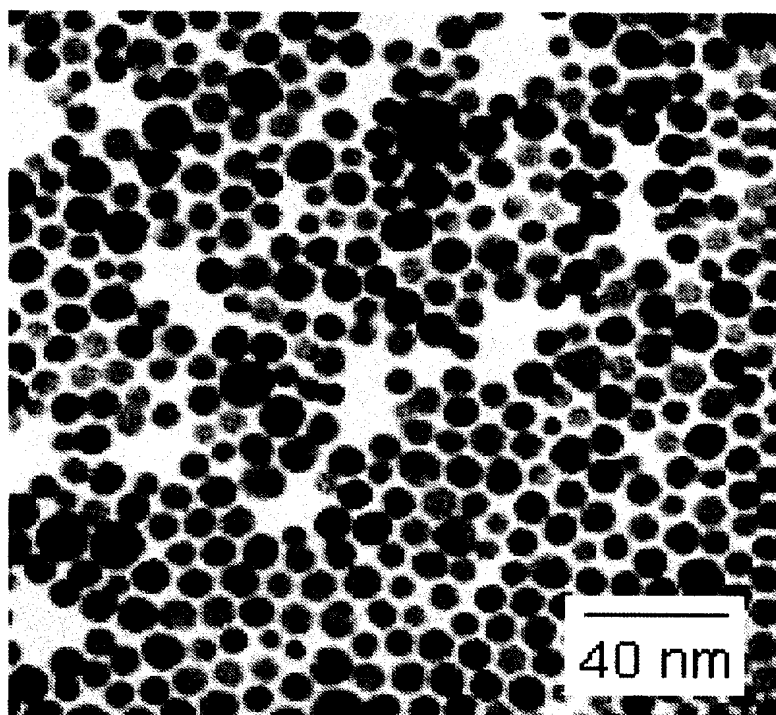
[図4]



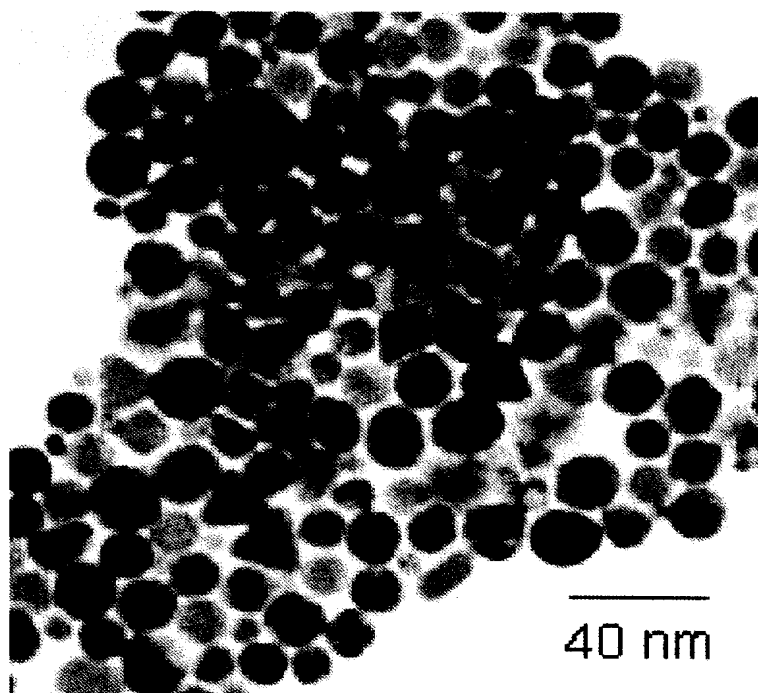
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003964

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ B22F1/00, 9/24, 9/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ B22F1/00, 9/24, 9/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2001-192712 A (Daiken Chemical Co., Ltd.), 17 July, 2001 (17.07.01), Claims; Par. Nos. [0038], [0041]; examples (Family: none)	1-4, 10 5-9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 May, 2005 (30.05.05)

Date of mailing of the international search report

14 June, 2005 (14.06.05)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B22F1/00, 9/24, 9/30

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B22F1/00, 9/24, 9/30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	J P 2001-192712 A (大研化学工業株式会社) 2001.07.17, 特許請求の範囲, 【0038】, 【0041】, 実施例 (ファミリーなし)	1-4, 10 5-9

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30.05.2005

国際調査報告の発送日

14.6.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

井上 猛

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

4K

9269